

431/2

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform a stable discharge plasma process by mounting a solid dielectric material either on the side of one of paired opposite arranged electrodes or the opposite faced sides of both electrodes, then applying a pulse electric field to an area between the electrodes, and emitting an ultraviolet beam when a voltage rises.

SOLUTION: A top electrode 2 and a bottom electrode 3 are arranged opposite to each other as a device 1 for generating a discharge plasma. In addition, a solid dielectric material 4 of pyrex glass is provided either on the side of one of these electrodes 2, 3 or on the opposite faced sides of the electrodes 2, 3. Further, a vacuum ultraviolet beam source 5 is provided in a space between the solid dielectric material 4 and the top electrode 2, and a vacuum ultraviolet beam is emitted when the voltage of a pulse electric field rises. This device 1 generates a glow discharge stably and uniformly regardless of the type of gas under a pressure near the atmospheric pressure. Besides, it is possible to generate a plasma discharge in high density by allowing the ultraviolet beam emitted into a discharge space to play a

contributing role in
gas ionization.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

431/2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-33976

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 19/08			B 0 1 J 19/08	E
C 0 8 J 7/00	3 0 6		C 0 8 J 7/00	3 0 6
// H 0 5 H 1/46			H 0 5 H 1/46	M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-250408

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月20 日

(31) 優先権主張番号 特願平8-130124

(32) 優先日 平 8 (1996) 5 月24 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

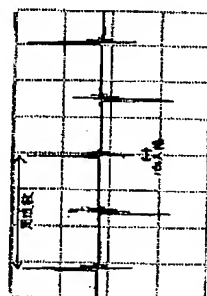
plasma

(54) 【発明の名称】 放電プラズマ処理方法及びその装置

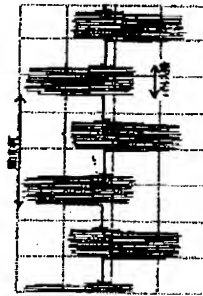
(57) 【要約】

【課題】 処理の際のガス雰囲気に関わらず、大気圧近傍の圧力下で均一な放電プラズマを発生させることにより安定した放電プラズマ処理が行え、又、上記放電プラズマを利用して基材の表面処理を行う方法を提供する。

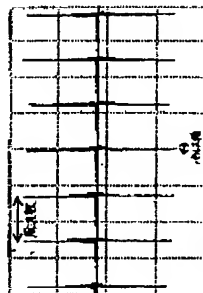
【解決手段】 大気圧近傍の圧力下において、対向して配設された一対の電極 2、3 の少なくとも一方の対向面側に固体誘電体 4 が装着された装置を用い、上記電極 2、3 間にパルス電界を印加するとともに、紫外線の照射下で電圧負荷を行って放電プラズマを発生させる。



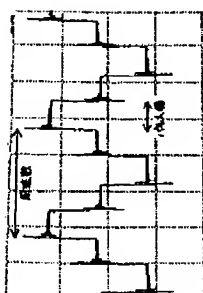
図形 2 (b)



図形 4 (d)



図形 1 (a)



図形 3 (c)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下において、対向して配設された一対の電極の少なくとも一方の電極の対向面側に固体誘電体が装着された装置を用い、上記電極間にパルス電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるものであり、且つ、上記パルス電界の電圧立ち上がり時に、上記一対の電極の間の空間に向けて紫外線照射を行うことを特徴とする放電プラズマ処理方法。

【請求項2】 上記紫外線の照射を真空紫外線とすることを特徴とする請求項1記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項3】 アルゴン及び／又は窒素からなる雰囲気中で、放電プラズマを発生させることを特徴とする請求項1、又は2に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項4】 対向して配設された一対の電極間にパルス電界を印加することにより放電プラズマを発生させる装置であって、固体誘電体及び放電管が、上記電極の一方又は双方の対向面側にそれぞれ独立に、又は並設して装着されていることを特徴とする放電プラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧近傍の圧力下における放電プラズマ処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて、表面改質を行う方法が実用化されている。しかし、低圧条件下における処理は工業的には不利であるため、電子部品等の高価な処理品に対してしか、適用されていない。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されている。例えば、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。

【0003】しかしながら、上記方法はいずれも、ヘリウム又はケトンを含むガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。又、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含む場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改質処理ができないことといった問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような上記の問題点に着目してなされたものであり、その目的とするところは、これらの問題点を解消し、処理の際のガス雰囲気を問わず、大気圧近傍の圧力下で均一な放電プラズマを発生させることにより安定した放電プラズマ処理を行うことができ、又、上記放電プラズマを利用して基材の表面処理を行う方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明の放電プラズマ処理方法においては、大気圧近傍の圧力下において、対向して配設された一対の電極の少なくとも一方の電極の対向面側に固体誘電体が装着された装置を用い、上記電極間にパルス電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるものであり、且つ、上記パルス電界の電圧立ち上がり時に、上記一対の電極の間の空間に向けて紫外線照射を行うことを特徴とする放電プラズマ処理方法。

10 【0006】請求項2記載の本発明の放電プラズマ処理方法においては、請求項1記載の本発明の放電プラズマ処理方法の紫外線の照射を真空紫外線とすることを特徴とする。

【0007】請求項3記載の本発明の放電プラズマ処理方法においては、請求項1、又は2記載の本発明の放電プラズマ処理方法の放電プラズマの発生を、アルゴン及び／又は窒素からなる雰囲気中で行うことを特徴とする。

20 【0008】請求項4記載の本発明の放電プラズマ処理装置においては、対向して配設された一対の電極間にパルス電界を印加することにより放電プラズマを発生させる装置であって、固体誘電体及び放電管が、上記電極の一方又は双方の対向面側にそれぞれ独立に、又は並設して装着されていることを特徴とする。

【0009】従来、大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は、安定してプラズマ放電状態が保持されずに、瞬時にアーク放電状態に移行することが知られている。これに対して、パルス化された電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えらる。

【0010】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス化された電界を印加する方法により、ヘリウム、ケトン等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、初めて安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。上記大気圧近傍の圧力とは、100～800 Torrの圧力を指す。更には、圧力調整が容易で装置が簡便となる700～780 Torrの圧力がより好ましい。

【0011】紫外線の照射はパルス電界の立ち上がり時に行われる。この条件を満たすならば、紫外線の照射は印加パルスに同期させて遮断させても、又、電界印加中連続して照射してもよい。

【0012】上記紫外線を照射する場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハロライドランプ、キセノンランプ、低圧殺菌ランプ、エキシマレーザ、エキシマランプ等を用いることができる。得られる真空紫外線の強度の観点からはエキシマレーザ、エキシマランプが、又、照射面積の広さの観点からはエキシマランプが有利である。上記エキシマレーザ、エキシマランプの発振

波長は媒質ガスの種類によって異なり、ArFレーザーで193nm、F₂レーザーで157nm、Xe₂レーザーで172nm、Kr₂レーザーで172nmである。

【0013】紫外線の照射形態は、連続光、パルス光いづれでもよく、連続光の場合、放電空間での照度が5~200mW/cm²になるように、又、パルス光の場合には、空間での照射エネルギーが40~500mJ/cm²に調整することが好ましい。照射量が少な過ぎると放電を安定させる効果が十分得られない。

【0014】大気圧放電では、プラズマは電極の間の空間に集中するので、紫外線の照射は電極間の空間に照射されることが好ましい。このため、ランプなどの拡散型の光源を用いる場合は、照射光を内面が鏡面加工された石英円筒等によって放電空間の直前まで減衰しないように導くことが好ましい。

【0015】尚、紫外線の内でも200nm以下の波長の真空紫外線によれば、照射による光電子放出、及びガス電離の効果が大きいので、グロー放電状態を長く保つのに効果的であり、より安定した処理を行うことが可能である。

【0016】紫外線照射により、電極材料からの光電子放出やガス電離が生じ、照射空間に電子を生成しておくことができる。空間に電子を均一に存在させておくことにより、電界の集中によるアーク放電への移行を防ぎ、グロー放電状態を長く保って安定した処理を可能とする。又、プラズマ生成中にも紫外線を照射していれば、紫外線がガス分解に寄与することができるのでより高いプラズマ密度が得られる。従って、この放電を表面処理に用いることにより、より高い処理効果が得られる。

【0017】尚、本発明の方法によれば、空気中で放電プラズマを発生させることも可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガスを含む大気圧条件下におけるプラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明の放電プラズマ処理方法によれば、開放系での処理が可能となる。

【0018】更に、パルス化された電界を印加する方法によれば高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等の工業プロセスを行う上で大きな意義を有する。

【0019】本発明のプラズマ発生方法は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われる。プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同志の間の空間である。

【0020】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。又、上記電極は電界集中に

よるアーク放電の発生を避けるために、電極間の距離がほぼ一定となる構造であることが好ましく、この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0021】上記固体誘電体は、上記電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるため固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする必要がある。

【0022】上記固体誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0023】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.05~4mmであることが好ましく、厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

【0024】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でない。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させることが困難となる。

【0025】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。

【0026】本発明におけるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルス立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。上記立ち上がり時間は、用いる電源によって決定されるため、可能な限り立ち上がり時間が短くなるような電源を選択するのがよい。

【0027】更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよく、このような変調は高速連続表面を行う上で有効である。又、パルス周波数が高く、パルス幅は短い方が高速連続表面処理に適している。

【0028】パルス電界における電圧の大きさは適宜決められるが、電極に印加した際に電界強度が1~40kV/cmとなる範囲にすることが好ましい。1kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、40kV/cmを超えるとアーク放電が発生するためである。更に、上記電圧の印加において、直流を重ねてもよい。

【0029】請求項4記載のプラズマ処理装置においては、紫外線源である放電管を電極に配置することを特徴としている。図3にこのような処理装置の例をしめす。上記放電管が装着された電極（以下予備電離電極と称する）は、例えば、図4に示すような構成が挙げられる。

【0030】即ち、図4に示す予備電離電極（A）、（B）において、図3の放電管30はガラス等の透明誘電体よりなる誘電体製管30a内に金属線33b（以下放電管電極という）を挿通したものである。

【0031】上記誘電体製管30a電極20に設けられた溝に並設される。上記誘電体製管30aは、一端を封鎖し、他端は開放し、開放側より放電ガスが充填するようにしておく。上記放電管30は、図3に示すように、上部電極20のプラズマ発生空間側に配設する。

【0032】放電管電極は、コンデンサーC40を介し、予備電離電極に対向する他方の電極と同電位にする。こうすることにより、予備電離電極（図3中の上部電極20）の金属面と対向電極（図3中の下部電極50）との間の主放電はコンデンサーC40の充電後に行われ、充電の間放電管30内で放電が生じ、紫外線が照射される。

【0033】この方式によれば、主放電の前に自動的に紫外線が放電空間に照射され、予備電離が可能となるため、独立した放電回路が必要なく、処理装置を簡単なものとすることができる。

【0034】上記コンデンサーC40の容量は、予備電離電極31の形状、寸法、予備電離電極と対向電極との間の距離により異なるが、100～5000pFの範囲で適切なものを選定すればよい。

【0035】管31bの材質は紫外線を透過するものであればよいが、加工の簡便さから石英等のガラスが好ましい。又、放電管の形態は図4の（A）の直管型の他、（C）に示すような円形型であってもよい。

【0036】放電管の直径は、内部に挿入する電極線の外径以上であればよいが、ガスが管内に導入され、且つ放電が生じ易いように電極線の外径より1～5mm程度大きい方が好ましい。又、放電管を固定する溝は、少なくとも電極面より高く放電管が出ていればよいので、放電管の直径未満の深さであればよい。この溝の断面形状は、本例のような半円形の他、凹形のようなものであってもよい。

【0037】放電管と誘電体の位置関係は、図3に示すように、対向電極の一方にそれぞれ独立して設ける以外に、一方又は双方の電極に放電管と誘電体を併設するものであってもよい。

【0038】本発明の方法により発生させた放電プラズマは、様々な分野に応用することができる。その例を挙げると、放電プラズマに励起された化学種と基材表面の反応を利用した表面改質処理、窒素酸化物の存在下で放電プラズマを発生させることによる窒素酸化物の分解除

去処理、光源としての利用等が可能である。

【0039】以下、基材の表面処理方法について詳述する。本発明の表面処理方法は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体と電極の間の空間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体同志の空間に基材を設置し、当該空間中に発生する放電プラズマにより基材表面を処理するものである。

【0040】本発明の表面処理を施される基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。本発明の表面処理方法によれば、様々な形状を有する基材の処理に容易に対応することが出来る。

【0041】上記表面処理においては、上記放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスという。）の選択により任意の処理が可能である。

【0042】上記処理用ガスとしてフッ素含有化合物ガスをを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることが出来る。

【0043】上記フッ素元素含有化合物としては、4フッ化炭素（ CF_4 ）、6フッ化炭素（ C_2F_6 ）、6フッ化プロピレン（ C_3F_8 ）、8フッ化シクロブタン（ C_4F_8 ）等のフッ素-炭素化合物、1塩化3フッ化炭素（ C_2ClF_3 ）等のハロゲン-炭素化合物、6フッ化硫黄（ SF_6 ）等のフッ素-硫黄化合物等が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いることが好ましい。

【0044】又、処理用ガスとして以下のような酸素元素含有化合物、窒素元素含有化合物、硫黄元素含有化合物を用いることにより、酸素気体、酸素気体と水素気体の組合せ、オゾン、水蒸気、酸素元素を含有する有機化合物気体を使用し、基材表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基等の親水性官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることが出来る。

【0045】上記酸素元素含有化合物としては、酸素、オゾン、水、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルデヒド類等の酸素元素を含有する有機化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。さらに、上記酸素元素含有化合物と、メタン、エタン等の炭化水素化合物のガ

スを混合して用いてもよい。又、上記酸素元素含有化合物にフッ素元素含有化合物を50体積%以下で添加することにより親水化が促進される。上記フッ素元素含有化合物としては上記例示と同様のものを用いればよい。

【0046】又、窒素元素含有化合物としては、窒素、アンモニア等が挙げられる。上記窒素元素含有化合物と水素を混合して用いてもよい。

【0047】上記硫黄元素含有化合物としては、二酸化硫黄、三酸化硫黄等が挙げられる。又、硫酸を気化させて用いることも出来、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0048】更に、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を形成させることも可能である。上記親水性基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。又、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜を堆積が可能である。

【0049】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル等が挙げられる。これらのモノマーは、単独または混合して用いられる。

【0050】上記親水性モノマーは一般に固体であるから、溶媒に溶解させたものを減圧等の手段により気化させて用いる。上記溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、水、及び、これらの混合物等が挙げられる。

【0051】更に、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコラート等の処理用ガスを用いて、SiO₂、TiO₂、SnO₂等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電気的、光学的機能を与えることができる。

【0052】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガスが不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理されるのが好ましい。この不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0053】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能であり、工業上大きな優位性を有する。

【0054】

【作用】本発明の放電プラズマ処理方法においては、大気圧近傍の圧力下において、ガスの種類を問わず安定した均一なグロー放電を発生させることができる。又、放電空間に照射した紫外線がガス電離に寄与することにより、プラズマ放電をより高密度で行うことができ、表面処理、薄膜堆積等において、短時間で高レベルの処理効果が得られ、高速連続処理等の工業プロセスに大いに寄与することが可能である。

【0055】

【発明の実施の形態】以下図面を参照して発明の実施の形態を説明する。

（実施例1）本実施例において、図2に示す放電プラズマ発生用の装置1（ステンレス鋼製の容量が8リットル）に、上部電極2（ステンレス鋼製、大きさが直径60mmで、直径1mmの孔を5mm間隔で設けたもの）と、下部電極3（ステンレス鋼製、大きさが直径60mm）を電極間距離5mmで設置し、上記下部電極3上にパイレックスガラス製（直径80mmの大きさと厚さ2mm）の固体誘電体4を設けた。

【0056】更に、上記固体誘電体4と上部電極2との間の空間に真空紫外線源5（ウシオ電気機社製 商品名エキシマ光照射装置UER20H-172V 照射波長172nm 半値幅14nm）からの真空紫外線を照射できるように準備した。

【0057】照射窓から上記上部電極2と下部電極3直前までは、ランプガイド6（石英ガラス管製、管内部をアルミニウムでコーティングしたもの、直径30mmで長さが100mmの大きさ）を用い、紫外線を放電空間まで減衰しないように導入した。

【0058】ランプガイド6から出た紫外線は、上記両電極2、3に挟まれた空間に両電極2、4と平行方向に照射した。

【0059】油回転ポンプ（図示しない）により装置1内を0.1Torr以下まで排気した後に、アルゴンガスを流量1000sccmでガス導入管7から供給し、装置1内の圧力を760Torrとした。次いで、真空紫外線源5のランプを点灯し、紫外線を両電極2、3間に照射しつつ、両電極2、3間に4KHz、立ち上がり時間5μsecのインパルス電界〔波形（a）〕を印加し、放電（プラズマ発光）が得られるまで電圧を加えていったところ、ピーク・ピーク電圧2KVで放電が開始され、一様な発光を示した。上記発光は、763nmに主たる輝線を持つ発光が観測された。更に、印加電圧を上昇させると、ピーク・ピーク電圧10KVでアーク放電に移行した。

【0060】（実施例2）放電雰囲気に窒素を用い以外は上記実施例1と同様に行った。紫外線を照射しつつ、実施例1と同様のインパルス電界を印加しつつ、放電が得られるまで印加電圧を加えたところ、ピーク・ピーク

電圧8KVで放電が開始され、一様な発光を示した。上記発光は、337nmに主たる輝線を持つ発光が観測された。更に、印加電圧を上昇させたが、電源限界のピーク・ピーク電圧40KVでもアーク放電は生じなかった。

【0061】(実施例3)本実施例は、はっ水処理に関する。上記実施例1に示した装置1を用い、PET基材を固体誘電体4上に設置し、油回転ポンプで装置1内を0.1Torr以下まで排気した後に、放電雰囲気としてCF4ガス流量1000sccmとアルゴンガス流量1000sccmとの混合ガスをガス導入管7から供給し、装置1内の圧力を760Torrとした。次いで、真空紫外線源5のランプを点灯し、紫外線を両電極2、3間に照射しつつ、両電極2、3間に4KHz、立ち上がり速度5 μ sec、ピーク・ピーク電圧4KVのインパルス電界を印加し、PET基材表面をプラズマに接触させて処理品を得た。上記処理品をX線光電子分光法により表面F量を測定したところ、炭素量との比F/Cが1.8であった。

【0062】(実施例4)本実施例は、親水水処理に関する。固体誘電体4上にPET基材を設置下以外は、上記実施例2と同様に行った。印加電圧ピーク・ピーク電圧20KVのインパルス電界を5秒間印加してPET基材表面をプラズマに接触させて処理品を得た。上記処理品をX線光電子分光法により表面N量を測定したところ、炭素量との比N/Cが0.4であった。

【0063】(実施例5)本実施例において、図3に示す放電プラズマ発生用の装置10(ステンレス鋼製の容量が8リットル)の上部電極20に、図4の(A)に示す予備電離電極31を用いた。この予備電離電極31は、ステンレス鋼製で、大きさが直径80mm、深さ4.5mmの半円形溝が10mm間隔で3溝設けられ、この溝に一端が封鎖された直径5mmのガラス管を装着し、このガラス管中に錫メッキ線を挿入して放電電極とした。この上部電極20と下部電極50(ステンレス鋼製、大きさが直径60mm)を電極間距離5mmで設置し、上記下部電極50上にバイレックスガラス製(直径80mmの大きさと厚さ2mm)の誘電体60を設けた。

【0064】この誘電体60と上部電極20との間の空間に放電を発生させた。ガラス管中の錫メッキ線は2000pfのコンデンサを介して非接地側である上部電極20と接触されており、主放電に先駆けて錫メッキ線と上部電極との間で放電が生じるようになっている。この予備放電により紫外線を発生させることができる。

【0065】油回転ポンプ(図示しない)により装置1内を0.1Torr以下まで排気した後に、アルゴンガスを流量1000sccmでガス導入管7から供給し、装置1内の圧力を760Torrとした。両電極間に4KHz、立ち上がり時間5 μ secのインパルス電界

(波形(a))を印加し、放電(プラズマ発光)が得られるまで電圧を加えていったところ、ピーク・ピーク電圧1KVで放電が開始され、一様な発光を示した。上記発光は、763nmに主たる輝線を持つ発光が観測された。更に、印加電圧を上昇させると、ピーク・ピーク電圧12KVでアーク放電に移行した。

【0066】(実施例6)放電雰囲気中に窒素を用い以外は上記実施例5と同様に行った。実施例5と同様のインパルス電界を印加しつつ、放電が得られるまで印加電圧を加えたところ、ピーク・ピーク電圧7KVで放電が開始され、一様な発光を示した。上記発光は、337nmに主たる輝線を持つ発光が観測された。更に、印加電圧を上昇させたが、電源限界のピーク・ピーク電圧40KVでもアーク放電は生じなかった。

【0067】(実施例7)本実施例は、はっ水処理に関する。上記実施例5に示した装置10を用い、PET基材を固体誘電体4上に設置し、油回転ポンプで装置1内を0.1Torr以下まで排気した後に、放電雰囲気としてCF4ガス流量20sccmとアルゴンガス流量980sccmとの混合ガスをガス導入管7から供給し、装置1内の圧力を760Torrとした。次いで、両電極間に4KHz、立ち上がり速度5 μ sec、ピーク・ピーク電圧4KVのインパルス電界を印加し、PET基材表面をプラズマに接触させて処理品を得た。上記処理品をX線光電子分光法により表面F量を測定したところ、炭素量との比F/Cが1.8であった。

【0068】(実施例8)本実施例は、親水水処理に関する。誘電体60上にPET基材を設置下以外は、上記実施例6と同様に行った。印加電圧ピーク・ピーク電圧20KVのインパルス電界を5秒間印加してPET基材表面をプラズマに接触させて処理品を得た。上記処理品をX線光電子分光法により表面N量を測定したところ、炭素量との比N/Cが0.5であった。

【0069】(比較例1)紫外線照射を行わない以外は、上記実施例1と同様に行った。放電(プラズマ発光)が得られるまで電圧を加えていったところ、ピーク・ピーク電圧4KVで放電を開始した。アーク放電は、ピーク・ピーク電圧6KVで移行した。

【0070】安定してグロー放電が可能な電圧領域は、ピーク・ピーク電圧4KVから2KVの区間である。尚、紫外線照射を行った実施例1においては、ピーク・ピーク電圧2KVから8KVの区間であった。

【0071】(比較例2)紫外線照射を行わない以外は、上記実施例2と同様に行った。放電(プラズマ発光)が得られるまで電圧を加えていったところ、ピーク・ピーク電圧12KVで放電を開始した。アーク放電は、ピーク・ピーク電圧30KVで移行した。

【0072】安定してグロー放電が可能な電圧領域は、ピーク・ピーク電圧12KVから18KVの区間である。尚、紫外線照射を行った実施例2においては、ピーク・ピーク電圧12KVから18KVの区間であった。

ク・ピーク電圧8KVから32KVの区間であった。

【0073】(比較例3)紫外線照射を行わない以外は、上記実施例3と同様に行った。処理品をX線光電子分光法により表面F量を測定したところ、炭素量との比F/Cが1.4であった。

【0074】(比較例4)紫外線照射を行わない以外は、上記実施例4と同様に行った。処理品をX線光電子分光法により表面N量を測定したところ、炭素量との比N/Cが0.2であった。

【0075】

【発明の効果】本発明の放電プラズマ処理方法及びその装置においては、大気圧近傍の圧力下において、ガスの種類を問わず安定した均一なグロー放電を発生させることができる。又、放電空間に照射した紫外線がガス電離に寄与することにより、プラズマ放電をより高密度で行うことができ、表面処理、薄膜堆積等において、短時間で高レベルの処理効果が得られ、高速連続処理等の工業プロセスに大いに寄与することが可能となった。従って、放電プラズマ処理方法及びその装置として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)本発明の放電プラズマ処理方法に用いられるパルス電界の一例を示す波形図。

(b)本発明の放電プラズマ処理方法に用いられるパル

ス電界の一例を示す波形図。

(c)本発明の放電プラズマ処理方法に用いられるパルス電界の一例を示す波形図。

(d)本発明の放電プラズマ処理方法に用いられるパルス電界の一例を示す波形図。

【図2】本発明の放電プラズマ処理方法に用いられる放電プラズマ処理装置の一例を示す構成図。

【図3】本発明の放電プラズマ処理装置の一例を示す構成図。

10 【図4】(A)本発明の放電プラズマ処理装置に用いられる予備電離電極の例を示す平面図。

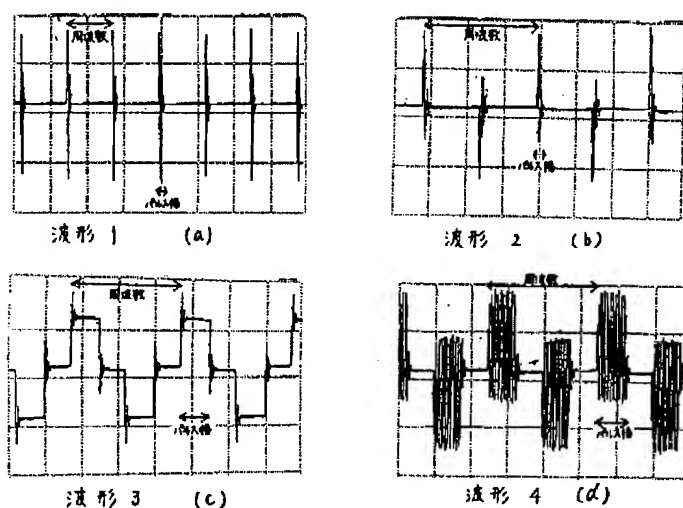
(B)図3(A)の正面図。

(C)予備電離電極の他の例を示す平面図。

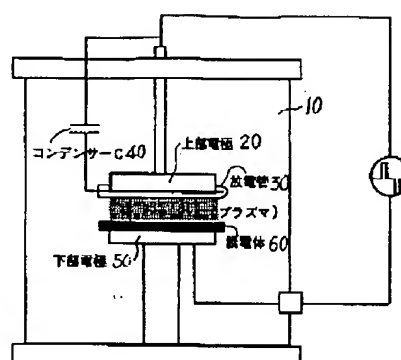
【符号の説明】

1、10	処理装置
2、20	上部電極
3、50	下部電極
4、60	(固体)誘電体
5	真空紫外線源
20 6	ランプガイド
7	ガス導入管
30	放電管
30 a	誘電体製管
30 b	金属線

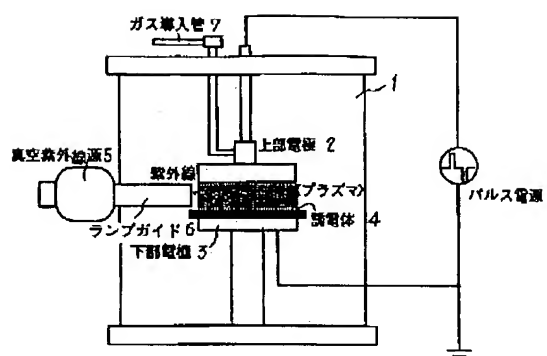
【図1】



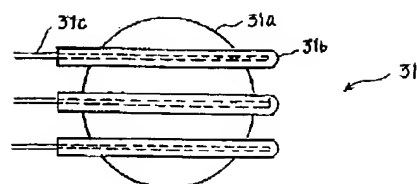
【図3】



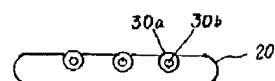
【図2】



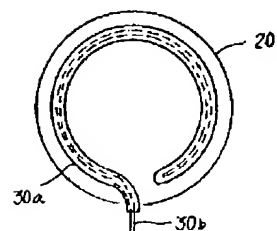
【図4】



(A)



(B)



(C)

PAT-NO: JP410033976A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10033976 A

TITLE: DISCHARGE PLASMA PROCESS AND
DEVICE USING THIS PROCESS

PUBN-DATE: February 10, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YARA, TAKUYA

YUASA, MOTOKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEKISUI CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08250408

APPL-DATE: September 20, 1996

INT-CL (IPC): B01J019/08, C08J007/00 , H05H001/46

ABSTRACT: